

Leseauftrag:

Organikum (24. Auflage): Kapitel D7.1  
Brückner (3. Auflage): Kapitel 6,7,8,9

Leseempfehlung:

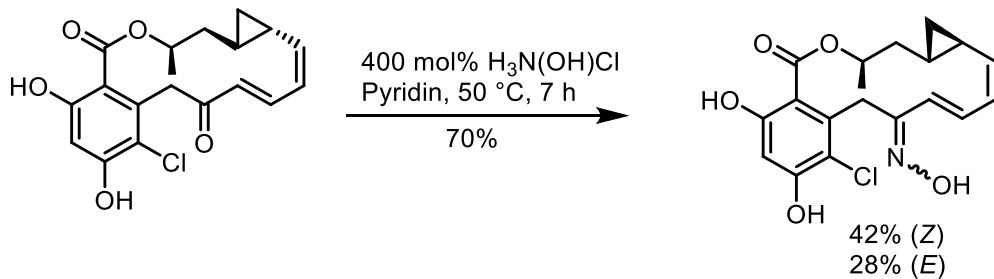
Carey, Sundberg (4. engl. Aufl.): Band A, Kapitel 8  
P. Y. Bruice „Organic Chemistry“ (4. internat. Auflage), Pearson, Kapitel 17, 18,19  
Clayden, Greeves, Warren „Organische Chemie“ (2. Auflage), Springer, Kapitel 6, 11

## 7. Reaktion von Carbonylverbindungen mit Heteroatom-Nucleophilen

Die Mechanismen für die Veresterung, Acetalbildung, Hydratbildung und die Reaktion von Carbonylverbindungen mit Stickstoff-Nucleophilen wurden im Modul OC I besprochen. Gehen Sie sicher, dass Sie die entsprechenden Mechanismen sicher formulieren können.

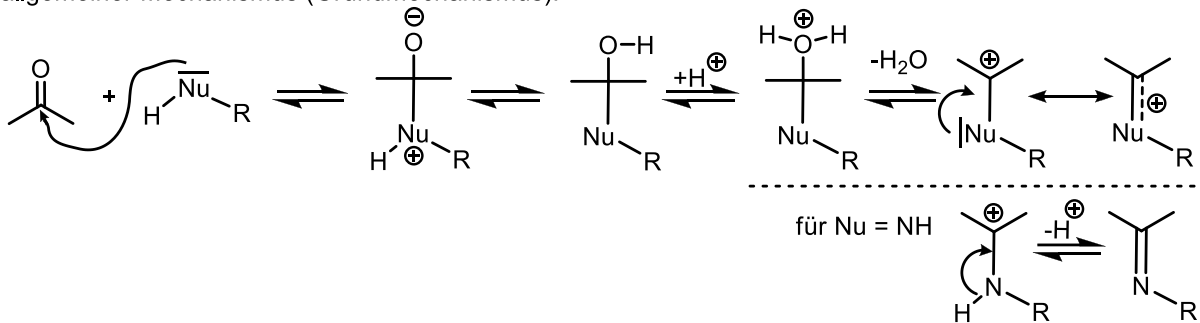
### 7.1. Aldehyde und Ketone

7.1.1.

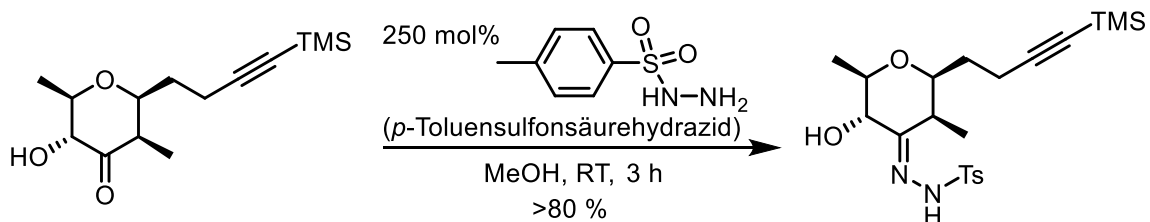


Z.-Q. Yang, X. Geng, D. Solit, C. A. Pratilas, N. Rosen, S. J. Danishefsky *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7881.

allgemeiner Mechanismus (Grundmechanismus):

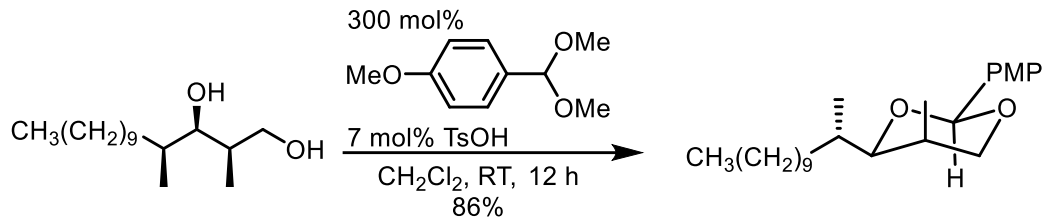


7.1.2.

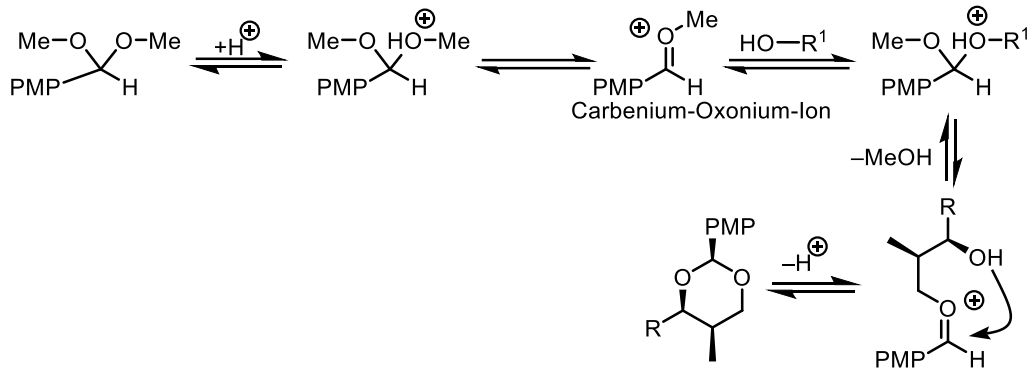


C. F. Thompson, T. F. Jamison, E. N. Jacobsen *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9974.

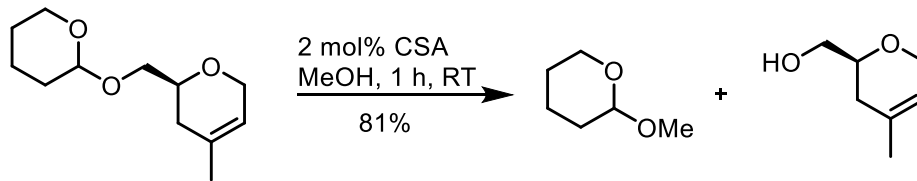
7.1.3. Zeichnen Sie den neu entstandenen Ring in der Konformationsformel!



T. Wakabayashi, K. Moris, S. Kobayashi *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1372.

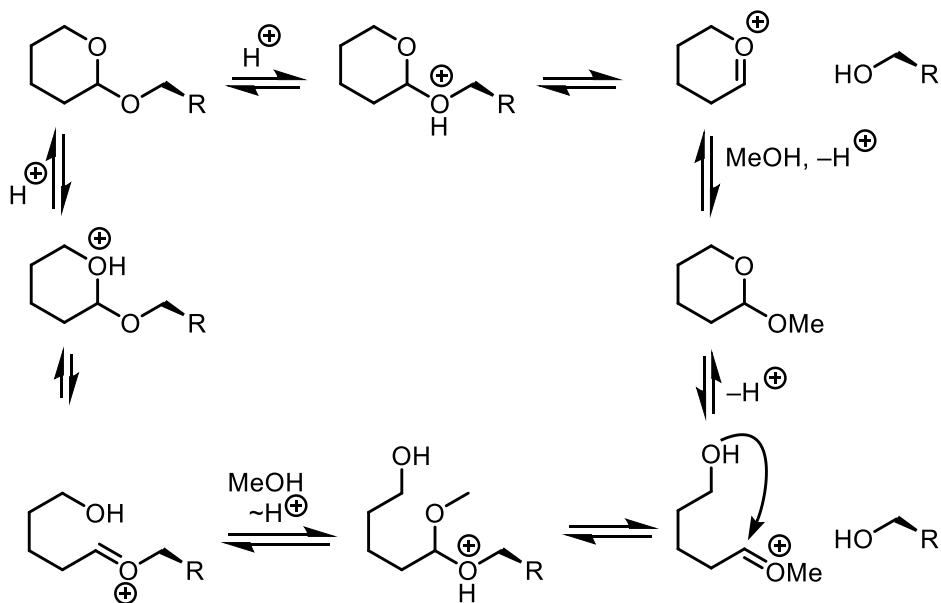


7.1.4.



A. K. Ghosh, Y. Wang, J. T. Kim *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 8973.

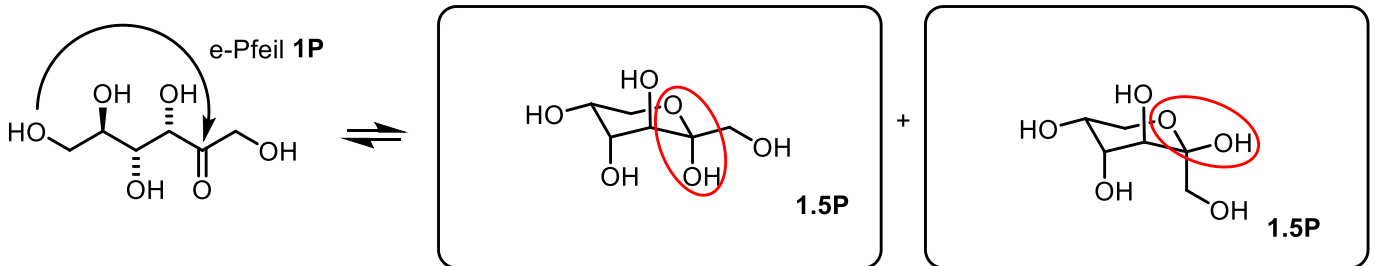
2 Wege führen zum Produkt, cyclisches Oxonium-Ion ist wahrscheinlicher (oberer Weg)



7.1.5. Geben Sie die beiden möglichen Pyranoseformen des dargestellten Zuckers in der Konformationsschreibweise (**Sessel**) an.

- Verdeutlichen Sie, durch welchen Angriff in der offenkettigen Struktur diese gebildet werden (**Elektronenverschiebungspfeil**).
- Benennen und markieren Sie die neu gebildete funktionelle Gruppe.
- Geben Sie die genaue Bezeichnung der beiden Zuckerformen an (wie werden  $\alpha$  und  $\beta$  bestimmt?).
- Welche von beiden wird durch den anomeren Effekt stabilisiert?

Markierung der Halbacetale: **0.5P**



Bezeichnung des Zuckers:

$\alpha$ -D-Fructopyranose **0.5P**

$\beta$ -D-Fructopyranose **0.5P**

durch anomeren Effekt stabilisiert:

**0.5P**

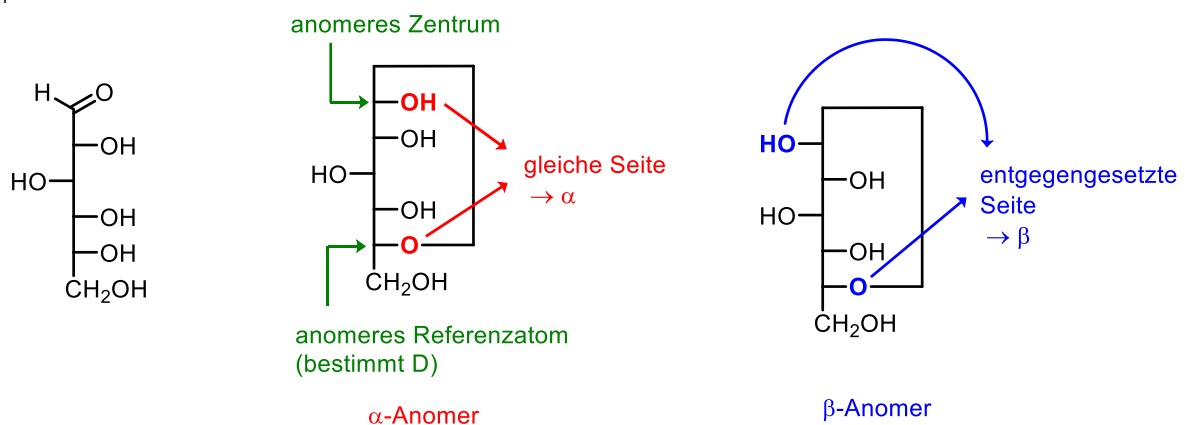
Bezeichnung der neuen funktionellen Gruppe:  
(bitte oben markieren)

Halbacetal **0.5P**

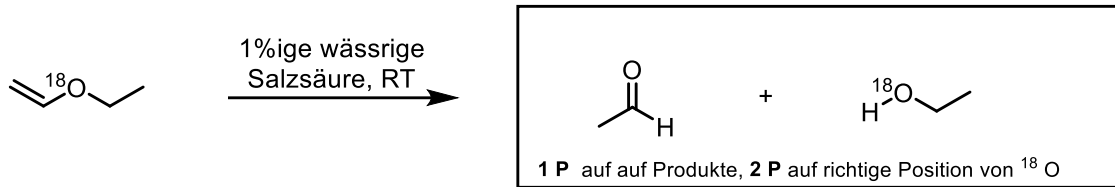
$\alpha/\beta$ -Stereodeskriptoren in Zuckern

- $\alpha/\beta$ -Stereodeskriptoren in Zuckern bezeichnen konfigurale Beziehung zwischen dem anomeren Zentrum und dem anomeren Referenzatom.
- Anomeres Referenzatom ist das höchstbezahlte stereogene Zentrum (= das C-Atom, an dem D/L bestimmt wird (kann im Ring oder außerhalb des Rings sein)).
- $\alpha$ -Isomer: In Fischerprojektion exocyclischer Sauerstoff am anomeren Zentrum cis zum Sauerstoff am anomeren Referenzatom
- $\beta$ -Isomer: In Fischerprojektion exocyclischer Sauerstoff am anomeren Zentrum trans zum Sauerstoff am anomeren Referenzatom

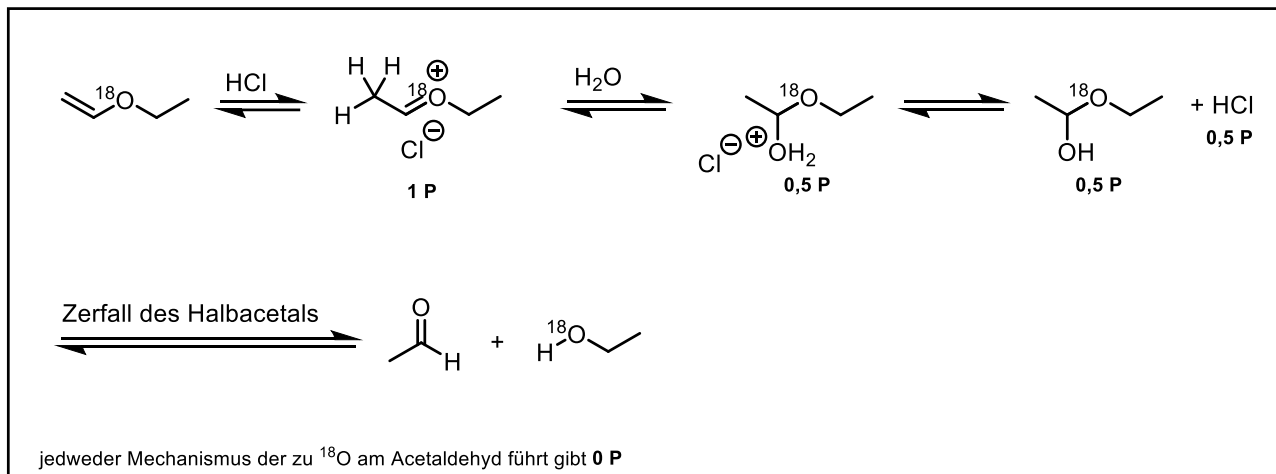
Beispiel D-Glucose:



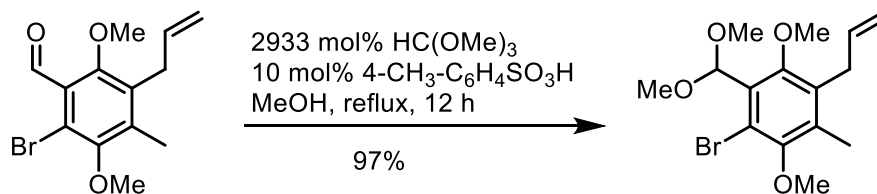
7.1.6.  $^{18}\text{O}$ -markierter Ethylvinylether soll säurekatalysiert gespalten werden. Geben Sie die Produkte an, und kennzeichnen Sie, wo im Produkt sich der markierte Sauerstoff befindet.



Begründen Sie ihre Auswahl durch Formulieren des Reaktionsmechanismus.



7.1.7.

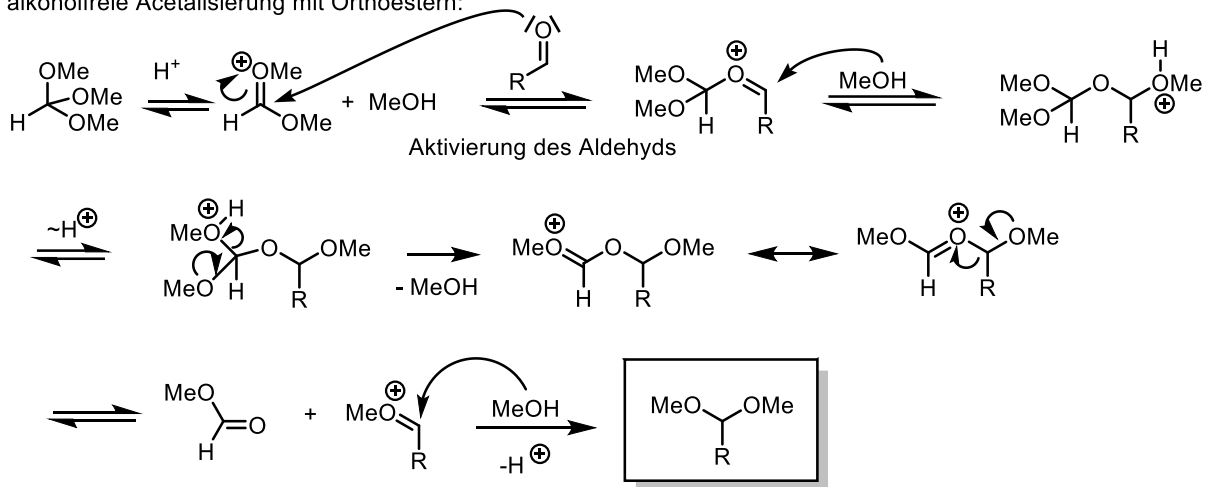


D. L. J. Clive, M. Yu, M. Sannigrahi *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4116.

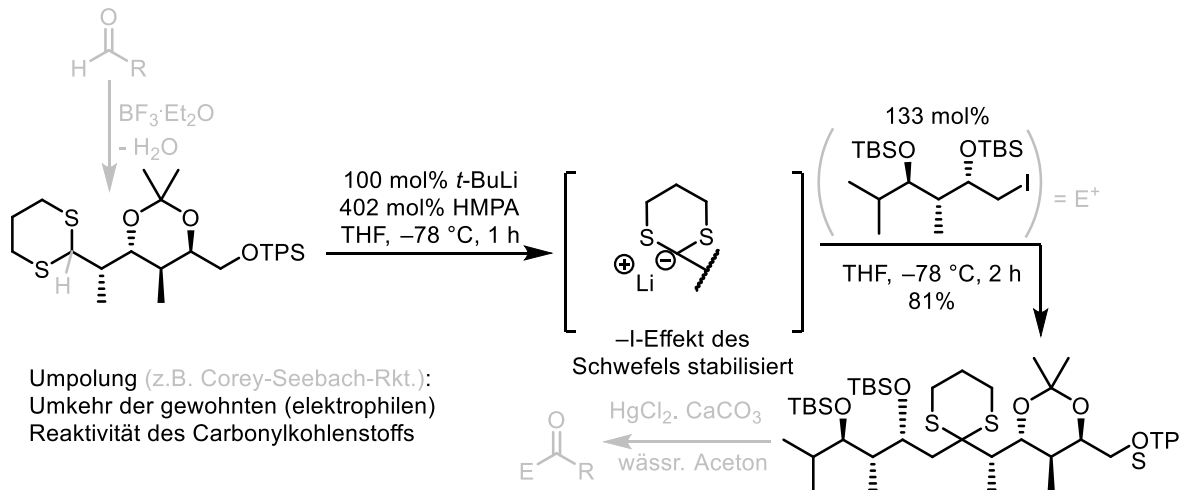
Standardacetalbildungsmechanismus mit MeOH und  $\text{HC}(\text{OMe})_3$  als Wasserfänger.

Alternativ ist auch der Mechanismus zu alkoholfreier Acetalisierung von Carbonylverbindungen mit Orthoestern (analog Brückner, 2. Auflage S. 377) formulierbar.

alkoholfreie Acetalisierung mit Orthoestern:



## 7.2. Thioacetale + Umpolung



Anwendung: S. Hanessian, J. Ma, W. Wang *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10200.

Methode: D. Seebach, E. J. Corey *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 231.

Übersichtsartikel: A. B. Smith, C. M. Adams *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 365.

-Ende-